

Rec'd PCT/PTO 14 OCT 2004

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 19 MAY 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 17 433.4
Anmeldetag: 18. April 2002
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Inhärent vernetzbare Polyamide
IPC: C 08 G, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hoß

Patentansprüche

1. Polyamid, das eine an das Ende der Polymerkette über eine
5 Amidgruppe chemisch gebundene monoolefinisch ungesättigte
Verbindung enthält.
2. Polyamid nach Anspruch 1, wobei die monoolefinisch unge-
sättigte Verbindung eine Monocarbonsäure ist.
- 10 3. Polyamid nach Anspruch 1, wobei die monoolefinisch unge-
sättigte Verbindung ein Monoamin ist.
4. Polyamid nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die mono-
15 olefinisch ungesättigte Verbindung terminal olefinisch unge-
sättigt ist.
5. Polyamid nach Anspruch 2, wobei die monoolefinisch unge-
sättigte Verbindung eine terminal olefinisch ungesättigte,
20 lineare, unverzweigte Alkenmonocarbonsäure ist.
6. Polyamid nach Anspruch 3, wobei die monoolefinisch unge-
sättigte Verbindung ein terminal olefinisch ungesättigtes,
lineares, unverzweigtes Alkenmonoamin ist.
- 25 7. Polyamid nach Anspruch 5, wobei die monoolefinisch unge-
sättigte Monocarbonsäure die Formel
- $$\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$$
- 30 mit $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$
aufweist.
- 35 8. Polyamid nach Anspruch 5, wobei die monoolefinisch unge-
sättigte Monocarbonsäure die Formel $\text{CH}_2 = \text{CH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$
aufweist.
9. Polyamid nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei der Gehalt an der
40 monoolefinisch ungesättigten Verbindung im Bereich von 0,001
Mol-% bis 2 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Po-
lyamids, liegt.

2

10. Polyamid, erhältlich durch Vernetzung eines Polyamids gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

5 11. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Monomeren zu einem Polyamid in Gegenwart einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.

10 12. Verfahren zur Herstellung eines Polyamids, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Oligomeren zu einem Polyamid in Gegenwart einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.

15

13. Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend ein Polyamid gemäß den Ansprüchen 1 bis 9.

20

25

30

35

40

45

Inhärent vernetzbare Polyamide

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polyamid, das eine an das Ende der Polymerkette chemisch gebundene monoolefinisch ungesättigte Verbindung enthält.

10 Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyamids, ein durch Vernetzung eines solchen Polyamids erhältliches Polyamid, sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid.

15 Polyamide, insbesondere Polyamid 6 und Polyamid 6.6, sind technisch bedeutsame Polymere. Zu ihrer Herstellung setzt man üblicherweise geeignete Monomere, wie Caprolactam, Adipinsäure oder Hexamethyldiamin, in Gegenwart von Wasser um.

20 Ohne weitere Maßnahmen erhält man dabei die Polyamide, die bei nachgeschalteten Verarbeitungsschritten, wie Spritzguß, zu einem unkontrollierten Molekulargewichts-Aufbau neigen und damit die Verarbeitungseigenschaften verschlechtern. Insbesondere kommt es zu einer Erhöhung der Schmelzviskosität (bestimmt als Abnahme der
25 Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133), die beispielsweise im Spritzguß zu einer Verlängerung der Zykluszeit führt.

Zur Stabilisierung des Polyamids gegen einen solchen unkontrollierten Molekulargewichts-Aufbau werden üblicherweise Ketten-
30 regler bei der Herstellung des Polymers eingesetzt, beispielsweise Propionsäure.

Derartige Kettenregler können den Molekulargewichts-Aufbau zwar weitgehend unterdrücken; es ist allerdings wünschenswert, zur
35 Verkürzung der Zykluszeiten im Spritzguß die Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133 von Polyamiden bei gleicher relativer Viskosität, bestimmt gemäß DIN 51562-1 bis -4, zu erhöhen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren
40 ren bereitzustellen, das die Herstellung eines Polyamids, das gegenüber nach üblichen Verfahren kettengeregelten Polyamiden bei gleicher relativer Viskosität, bestimmt gemäß DIN 51562-1 bis -4, eine höhere Schmelze-Volumen-Fließrate gemäß EN ISO 1133 auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht.

45

2

Demgemäß wurde das eingangs definierte Polyamid, Verfahren zu seiner Herstellung, ein durch Vernetzung eines solchen Polyamids erhältliches Polyamid, sowie Fasern, Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid, gefunden.

5

Unter Polyamiden werden Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen von synthetischen langkettigen Polyamiden verstanden, die als wesentlichen Bestandteil wiederkehrend Amid-Gruppen in der Polymer-Hauptkette aufweisen. Beispiele solcher Polyamide
10 sind Nylon 6 (Polycaprolactam), Nylon 6,6 (Polyhexamethylenadipamid), Nylon 4,6 (Polytetramethylenadipamid), Nylon 6,10 (Polyhexamethylensebacamid), Nylon 7 (Polyanthrolactam), Nylon 11 (Polyundecanolactam), Nylon 12 (Polydodecanolactam). Diese Polyamide tragen bekanntermaßen den generischen Namen Nylon. Unter Poly-
15 amiden werden auch die sogenannten Aramide verstanden (aromatische Polyamide), wie Poly-metaphenylen-isophthalamid (NOMEX[®] Faser, US-A-3,287,324) oder Poly-paraphenylen-terephthalamid (KEVLAR[®] Faser, US-A-3,671,542).

20 Die Herstellung von Polyamiden kann prinzipiell nach zwei Verfahren erfolgen.

Bei der Polymerisation von Dicarbonsäuren und Diaminen, wie auch bei der Polymerisation von Aminosäuren oder deren Derivaten, wie
25 Aminocarbonsäurenitrilen, Aminocarbonsäureamiden, Aminocarbonsäureestern oder Aminocarbonsäuresalzen, reagieren die Amino- und Carboxyl-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Wasser. Das Wasser kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei
30 der Polymerisation von Aminocarbonsäureamiden reagieren die Amino- und Amid-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Ammoniak. Der Ammoniak kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäureestern reagieren
35 die Amino- und Ester-Endgruppen der Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere miteinander unter Bildung einer Amid-Gruppe und Alkohol. Der Alkohol kann anschließend von der Polymermasse entfernt werden. Bei der Polymerisation von Aminocarbonsäurenitrilen können die Nitrilgruppen zunächst mit Wasser zu Amid- oder
40 Carbonsäuregruppen und die entstandenen Aminocarbonsäureamide oder Aminocarbonsäuren wie beschrieben umgesetzt werden. Diese Polymerisationsreaktion bezeichnet man üblicherweise als Polykondensation.

45 Die Polymerisation von Lactamen als Ausgangsmonomeren oder Ausgangsoligomeren bezeichnet man üblicherweise als Polyaddition.

3

Solche Polyamide können nach an sich bekannten Verfahren, wie sie beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196 oder in: Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind, erhalten
5 werden aus Monomeren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Lactamen, omega-Aminocarbonsäuren, omega-Aminocarbonsäurenitrilen, omega-Aminocarbonsäureamiden, omega-Aminocarbonsäuresalze, omega-Aminocarbonsäureester, äquimolaren Mischungen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure/Diamin-Salzen, Dinitrilen und Di-
10 aminen oder Gemischen solcher Monomere.

Als Monomere kommen

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} - vorzugsweise C_2 - bis
15 C_{18} - arylaliphatischen oder vorzugsweise aliphatischen Lactams, wie Enantholactam, Undecanolactam, Dodecanolactam oder Caprolactam,

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis
20 C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocaprinsäure, 11-Aminoundecansäure, sowie deren Salze, wie Alkalisalze, beispielsweise Lithium-, Natrium-, Kalium-Salze,

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis
25 C_{18} - Aminocarbonsäurenitrilen, wie 6-Aminocapronitril, 11-Aminoundecansäurenitril,

Monomere oder Oligomere von C_2 - bis C_{20} - Aminosäuramiden, wie
6-Aminocaprinsäureamid, 11-Aminoundecansäureamid,

30

Ester, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylester, wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, s-Butyl-ester, von C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_3 - bis C_{18} - Aminocarbonsäuren, wie 6-Aminocaprinsäureester, beispielsweise 6-Aminocaprinsäuremethylester,
35 11-Aminoundecansäureester, beispielsweise 11-Aminoundecansäuremethylester,

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise
40 Hexamethyldiamin,

mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredi-
45 nitril oder Adipodinitril,

4

Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

5 mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

10 Monomere oder Oligomere eines C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{12} - Alkyldiamins, wie Tetramethyldiamin oder vorzugsweise Hexamethyldiamin,

mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

15 Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

20

mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

25

Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} - vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

mit einer C_8 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{12} - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

30

Monomere oder Oligomere eines C_6 - bis C_{20} - vorzugsweise C_6 - bis C_{10} - aromatischen Diamins, wie m- oder p-Phenylendiamin,

35

mit einer C_9 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_9 - bis C_{18} - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

40

Monomere oder Oligomere eines C_7 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_8 - bis C_{18} - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylyldiamin,

mit einer C_2 - bis C_{20} -, vorzugsweise C_2 - bis C_{14} - aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Mono- oder Dinitrile, wie Sebacinsäure, Dodecandisäure, Adipinsäure, Sebacinsäuredinitril, Decansäuredinitril oder Adipodinitril,

45

5

Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit einer C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie 2,6-Naphthalindicarbonsäure, vorzugsweise Isophthalsäure oder Terephthalsäure,

Monomere oder Oligomere eines C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Diamins, wie m- oder p-Xylylendiamin,

mit einer C₉ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₉ - bis C₁₈ - arylaliphatischen Dicarbonsäure oder deren Derivate, beispielsweise Chloride, wie o-, m- oder p-Phenylendiessigsäure,

15

sowie Homopolymere, Copolymere, Mischungen und Pfropfungen solcher Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere in Betracht.

Als Oligomere können insbesondere die Dimeren, Trimeren, Tetrameren, Pentamere oder Hexameren der genannten Monomere oder von Gemischen solcher Monomere eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform setzt man als Lactam Caprolactam, als Diamin Tetramethyldiamin, Hexamethyldiamin oder deren Gemische und als Dicarbonsäure Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure oder deren Gemische ein. Besonders bevorzugt ist als Lactam Caprolactam, als Diamin Hexamethyldiamin und als Dicarbonsäure Adipinsäure oder Terephthalsäure oder deren Gemische.

30

Besonders bevorzugt sind dabei solche Ausgangsmonomere oder Ausgangsoligomere, die bei der Polymerisation zu den Polyamiden Nylon 6, Nylon 6,6, Nylon 4,6, Nylon 6,10, Nylon 6,12, Nylon 7, Nylon 11, Nylon 12 oder den Aramiden Poly-metaphenyleneisophthalamid oder Poly-paraphenylene-terephthalamid, insbesondere zu Nylon 6 oder Nylon 66, führen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man bei der Herstellung der Polyamide einen oder mehrere Kettenregler einsetzen. Als Kettenregler kommen vorteilhaft Verbindungen in Betracht, die eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Amino-Gruppen oder eine oder mehrere, wie zwei, drei oder vier, im Falle von Systemen in Form von Fasern bevorzugt zwei, bei der Polyamidbildung reaktive Carboxyl-Gruppen aufweisen.

6

Im ersten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomere und Kettenregler eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Amin-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette
5 eingesetzte Carbonsäure-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

Im zweiten Fall erhält man Polyamide, bei denen die zur Herstellung des Polyamids eingesetzten Monomere und Kettenregler eine höhere Zahl an zur Bildung der Polymerkette eingesetzten Carbon-
10 säure-Gruppen oder deren Äquivalente als zur Bildung der Polymerkette eingesetzte Amin-Gruppen oder deren Äquivalente aufweisen.

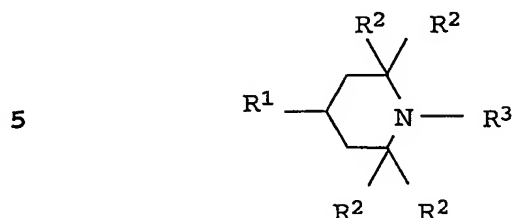
Als Kettenregler können vorteilhaft Monocarbonsäuren, wie Alkan-carbonsäuren, beispielsweise Essigsäure, Propionsäure, wie
15 Benzol- oder Naphthalinmonocarbonsäure, beispielsweise Benzoe-säure, Dicarbonsäuren, wie C₄-C₁₀-Alkandicarbonsäure, beispielsweise Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure, C₅-C₈-Cycloalkandicarbonsäuren, beispielsweise Cyclo-hexan-1,4-dicarbonsäure, Benzol- oder Naphthalindicarbonsäure,
20 beispielsweise Terephthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, C₂ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₂ - bis C₁₂ - Alkylamine, wie Cyclohexylamin, C₆ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₆ - bis C₁₀ - aromatische Monoamine, wie Anilin, oder C₇ - bis C₂₀ -, vorzugsweise C₈ - bis C₁₈ - arylaliphatische Monoamine,
25 wie Benzylamin, Diamine, wie C₄-C₁₀-Alkandiamine, beispielsweise Hexamethyldiamin eingesetzt werden.

Die Kettenregler können unsubstituiert oder substituiert sein, beispielsweise durch aliphatische Gruppen, vorzugsweise
30 C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, OH, =O, C₁-C₈-Alkoxy, COOH, C₂-C₆-Carbalkoxy, C₁-C₁₀-Acyloxy, oder C₁-C₈-Alkylamino, Sulfonsäure oder deren Salze, wie Alkali- oder Erdalkalisalze, Cyano, oder Halogene, wie
35 Fluor, Chlor, Brom. Beispiele für substituierte Kettenregler sind Sulfoisophthalsäure, deren Alkali- oder Erdalkalisalze, wie Lithium-, Natrium oder Kalium-Salze, Sulfoisophthalsäureester, beispielsweise mit C₁-C₁₆-Alkanolen, oder Sulfoisophthalsäuremono- oder diamide, insbesondere mit zur Bildung von Polyamiden geei-
40 gneten, mindestens eine Amingruppe tragenden Monomeren, wie Hexamethyldiamin oder 6-Aminocapronsäure.

Bevorzugt kommen als Kettenregler sterisch gehinderte Piperidin-Derivate der Formel

45

wobei



10

R¹ für eine funktionelle Gruppe steht, die zur Amidbildung gegenüber der Polymerkette des Polyamids fähig ist, vorzugsweise eine Gruppe $-(NH)R^5$, wobei R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Carboxylgruppe oder ein Carboxylderivat oder eine Gruppe $-(CH_2)_x(NH)R^5$, wobei X für 1 bis 6 steht und R⁵ für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht, oder eine Gruppe $-(CH_2)_yCOOH$, wobei Y für 1 bis 6 steht, oder ein $-(CH_2)_yCOOH$ Säurederivat, wobei Y für 1 bis 6 steht, insbesondere für eine Gruppe $-NH_2$ steht,

20

R² für eine Alkylgruppe steht, vorzugsweise eine C₁-C₄-Alkylgruppe, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, s-Butyl, insbesondere eine Methylgruppe,

25

R³ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder O-R⁴ steht, wobei R⁴ für Wasserstoff oder C₁-C₇ Alkyl steht, insbesondere R³ für Wasserstoff steht,

30 in Betracht.

In solchen Verbindungen reagieren üblicherweise die tertiären, insbesondere sekundären Aminogruppen der Piperidin-Ringsysteme dabei wegen sterischer Hinderung nicht.

35

Besonders bevorzugt als sterisch gehindertetes Piperidin-Derivat ist 4-Amino-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von mindestens 0,001 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Mol-%, insbesondere mindestens 0,03 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

45

8

Vorteilhaft kann man einen Kettenregler in Mengen von höchstens 2,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 1 Mol-%, insbesondere höchstens 0,6 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, einsetzen.

5

Erfindungsgemäß enthält das Polyamid eine an das Ende der Polymerkette chemisch gebundene monoolefinisch ungesättigte Verbindung.

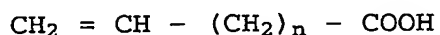
- 10 Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff monoolefinisch ungesättigte Verbindung auch Gemische solcher monoolefinisch ungesättigter Verbindungen verstanden.

Als monoolefinisch ungesättigte Verbindung kommt vorteilhaft eine
15 monoolefinisch ungesättigte Monocarbonsäure in Betracht.

Als monoolefinisch ungesättigte Verbindung kommt vorteilhaft ein monoolefinisch ungesättigtes Monoamin in Betracht.

- 20 Vorteilhaft kann als monoolefinisch ungesättigte Verbindung eine terminal olefinisch ungesättigte Verbindung eingesetzt werden.

Im Falle einer monoolefinisch ungesättigten Monocarbonsäure als monoolefinisch ungesättigte Verbindung kommt insbesondere eine
25 terminal olefinisch ungesättigte, lineare, unverzweigte Alkenmonocarbonsäure, besonders bevorzugt eine solche der Formel



- 30 mit $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$, insbesondere $n = 3$ in Betracht.

Solche monoolefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren und deren Herstellung sind an sich bekannt.

35

Solche monoolefinisch ungesättigten Monoamine und deren Herstellung sind an sich bekannt.

- Vorteilhaft kann der Gehalt an monoolefinisch ungesättigter Verbindung mindestens 0,001 Mol-%, vorzugsweise mindestens 0,01 Mol-%, insbesondere mindestens 0,03 Mol-%, besonders bevorzugt mindestens 0,08 Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, betragen.
40

- 45 Vorteilhaft kann der Gehalt an monoolefinisch ungesättigter Verbindung höchstens 2,0 Mol-%, vorzugsweise höchstens 1 Mol-%, insbesondere höchstens 0,6 Mol-%, besonders bevorzugt höchstens 0,5

Mol-%, bezogen auf 1 Mol Säureamidgruppen des Polyamids, betragen.

Die erfindungsgemäßen Polyamide sind erhältlich, indem man die
5 Umsetzung von zur Bildung eines Polyamids geeigneten Monomeren, Oligomeren oder deren Gemische zu einem Polyamid in Gegenwart einer monoolefinisch ungesättigten Verbindung oder einer Verbindung, aus der die monoolefinisch ungesättigte Verbindung unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids frei-
10 gesetzt wird, durchführt.

Als Verbindung, aus der die monoolefinisch ungesättigte Monocarbonsäure unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, kommen solche Verbindungen in Betracht, in denen die olefinische Doppelbindung unter den
15 Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, beispielsweise Aminosäuren, die unter Abspaltung von Ammoniak die entsprechende monoolefinisch ungesättigte Monocarbonsäure bilden, oder Hydroxysäuren, die unter Abspaltung von Wasser die entsprechende monoolefinisch ungesättigte Monocarbonsäure bilden, wobei im Falle
20 der bevorzugten terminalen olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren insbesondere die endständigen Amino- bzw. Hydroxy-Verbindungen bevorzugt sind, oder solche Verbindungen, in denen die Carbonsäuregruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt
25 wird, wie Nitrile, Ester oder Amide. Weiterhin kommen als Verbindung, aus der die monoolefinisch ungesättigte Monocarbonsäure unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, solche Verbindungen in Betracht, in denen sowohl die olefinische Doppelbindung, als auch die Carbonsäure-
30 gruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, wie Aminonitrile, Aminosäureester, Aminosäureamide, Hydroxysäurenitrile, Hydroxysäureester oder Hydroxysäureamide.

Als Verbindung, aus der die monoolefinisch ungesättigten Monoamine unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, kommen solche Verbindungen in Betracht, in denen die olefinische Doppelbindung unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, beispielsweise Diamine, die unter
35 Abspaltung von Ammoniak das entsprechende monoolefinisch ungesättigte Monoamine bilden, oder Hydroxyamine, die unter Abspaltung von Wasser das entsprechende monoolefinisch ungesättigte Monoamin bilden, wobei im Falle der bevorzugten terminalen olefinisch ungesättigten Monoamine insbesondere die endständigen Amino- bzw. Hydroxy-Verbindungen bevorzugt sind, oder solche
40 Verbindungen, in denen die Amingruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, wie Amide. Weiterhin kommen als Verbindung, aus der das monoolefinisch ungesättigte Monoamin

10

unter den Reaktionsbedingungen zur Herstellung des Polyamids freigesetzt wird, solche Verbindungen in Betracht, in denen sowohl die olefinische Doppelbindung, als auch die Amingruppe unter den Reaktionsbedingungen freigesetzt wird, wie Diaminomonoamide 5 oder Hydroxyaminoamide.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamide können die für die Herstellung von Polyamiden aus den entsprechenden Monomeren üblichen Verfahrensbedingungen angewendet werden, wie sie 10 beispielsweise in DE-A-14 95 198, DE-A-25 58 480, EP-A-129 196, DE-A-19 709 390, DE-A-35 34 817, WO 99/38908, WO 99/43734, WO 99/43732, WO 00/24808, WO 01/56984 oder in Polymerization Processes, Interscience, New York, 1977, S. 424-467, insbesondere S. 444-446, beschrieben sind.

15

In einer bevorzugten Ausgestaltung kann man die Polymerisation bzw. Polykondensation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart mindestens eines Pigments durchführen. Bevorzugte Pigmente sind Titandioxid, vorzugsweise in der Anatas- oder der Rutil-Kristallform, oder farbgebende Verbindungen anorganischer 20 oder organischer Natur. Die Pigmente werden vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 5 Gewichtsteile, insbesondere 0,02 bis 2 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyamid, zugegeben. Die Pigmente können dem Reaktor mit den Ausgangsstoffen oder getrennt davon zugeführt werden. 25

Aus den erfindungsgemäßen Polyamiden können durch Verknüpfung gezielt höhermolekulare Polyamide erhalten werden. Besonders vorteilhaft kommt dabei die Bildung von hochmolekularen linearen 30 Polyamiden in Betracht. Weiterhin kommt dabei besonders vorteilhaft die Bildung von dreidimensional vernetzten Polyamiden in Betracht.

Die Vernetzung kann nach an sich für die Polymerisation 35 olefinisch ungesättigter Verbindungen bekannten Verfahren erfolgen, beispielsweise durch Zugabe geeigneter Initiatoren oder durch Bestrahlen mit UV-Licht.

Die erfindungsgemäßen Polyamide, sowie deren Vernetzungsprodukte 40 können vorteilhaft zur Herstellung von Fasern, Folien und Formkörper, die ein solches Polyamid enthalten, insbesondere aus einem solchen Polyamid bestehen, eingesetzt werden.

11

Beispiele

In den Beispielen wurde die Lösungsviskosität als relative Lösungsviskosität in 96%-Schwefelsäure gemessen gemäß DIN 51562-1 5 bis -4.

Hierbei wurde 1 g Polymer auf 100 ml Lösung eingewogen und die Durchlaufzeit in einem Ubbelohde-Viskosimeter gegen das reine Lösungsmittel gemessen.

10

Beispiel 1

In einem Laborautoklaven wurden 350 g (3,1 mol) Caprolactam, 35 g vollentsalztes Wasser und 0,8 g ($7 \cdot 10^{-3}$ mol) 5-Hexensäure (Reinheit 99%) unter Stickstoffatmosphäre auf eine Innentemperatur von 270°C aufgeheizt, direkt im Anschluss innerhalb einer Stunde auf Normaldruck entspannt und 60 Minuten nachkondensiert und ausgefahren.

20 Das ausgefahrene Polyamid wurde granuliert, mit kochendem Wasser zur Entfernung von Caprolactam und Oligomeren extrahiert, anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Das getrocknete extrahierte Granulat wurde für unterschiedliche Zeiten in der festen Phase bei 160°C getempert (5 h, 10 h, 20 h, 30 h).

25

Die folgende Tabelle 1 zeigt die erhaltenen relativen Lösungsviskositäten nach unterschiedlichen Temperzeiten.

Tabelle 1

30

Temperzeit	0 h	10	15 h	20 h	30 h
Relative Lösungsviskosität	2,42	2,70	2,79	2,84	2,98

Beispiel 2

35

Drei Polyamidproben aus Beispiel 1 wurden hinsichtlich ihres Verhaltens in der Schmelze untersucht. Hierfür wurden oszillatorische Schermessungen bei 250°C und Schmelzviskositätsmessungen gemäß ISO 11433 durchgeführt. Die Nullviskosität η_0 , d.h. die 40 Schmelzeviskosität unter Nullscherung, ist bei linearen Polyamiden mit Schulz-Flory-Verteilung eine Funktion der Molmasse M_n :

$$\eta_0 \sim M_n^{3,5}$$

45

12

Die Molmasse wurde mittels Lichtstreuung ermittelt. Abbildung 1 zeigt, dass die gemäß Beispiel 1 hergestellten Polyamide linear sind:

5 Beispiel 3

Beispiel 1 wurde in einem Druckkessel mit folgendem Ansatz wiederholt: 400 kg (3571 mol) Caprolactam, 40 kg vollentsalztem Wasser und 0,914 kg (8 mol) 5-Hexensäure. Das ausgefahrene Polyamid
10 wurde extrahiert, getrocknet und in der festen Phase auf eine relative Lösungsviskosität von $RV=2,74$ getempert.

Dann wurden über einen Extruder 30 Gew.-% Glasfasern OCF 123 D 10 P (Firma OCF) und 7 Gew.-% Kautschuk Lupolen KR 1270 (Firma BASF
15 Aktiengesellschaft) eincompoundiert (die Prozentangaben beziehen sich auf den fertigen Compound). Nach Compoundierung betrug die relative Lösungsviskosität 2,83.

Vergleichsbeispiel

20

Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß anstatt der 5-Hexensäure 0,592 kg (8 mol) Propionsäure eingesetzt wurde.

Nach Compoundierung betrug die relative Lösungsviskosität 2,83.

25

Messung der Schmelzvolumenrate (MVR) gemäß ISO 1133

An den Compounds aus Beispiel 3 und dem Vergleichsbeispiel wurden Messungen der Schmelzevolumenrate (MVR) gemäß ISO 1133 durchge-
30 führt. Die Schmelzetemperatur betrug dabei 275°C , das Stempelgewicht 5 kg.

Abbildung 2 zeigt den Vergleich der Schmelzvolumenrate für unterschiedliche Verweilzeiten in der Schmelze.

35

An den Compounds aus Beispiel 3 und dem Vergleichsbeispiel wurde die Fließfähigkeit in zwei Typen von Fließspiralen (Durchmesser 1,5 mm, 2 mm) getestet. Die Temperatur der Spirale betrug 280°C . Gemessen wurde der Fließweg in cm. In der folgenden Tabelle 2

40 sind die Messungen zusammengestellt:

Tabelle 2

	Beispiel 4	Vergleichsbeispiel
45 Fließspirale (1,5 mm)	25,9 cm	23,8 cm
Fließspirale (2 mm)	39,4 cm	36,8 cm

Inhärent vernetzbare Polyamide

Zusammenfassung

5

Polyamid, das eine an das Ende der Polymerkette chemisch gebundene monoolefinisch ungesättigte Monocarbonsäure enthält, Verfahren zur Herstellung eines solchen Polyamids, ein durch Vernetzung eines solchen Polyamids erhältliches Polyamid, sowie Fasern,

10 Folien und Formkörper, enthaltend mindestens ein solches Polyamid.

15

20

25

30

35

40

45

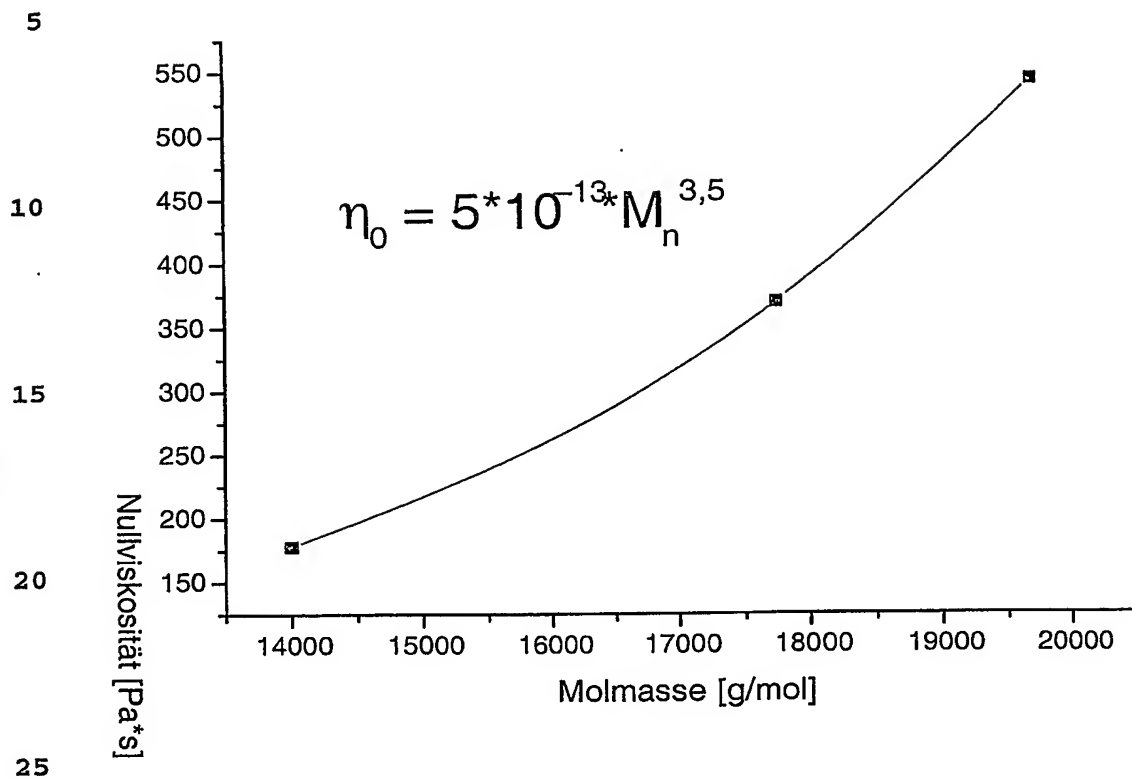


Abbildung 1

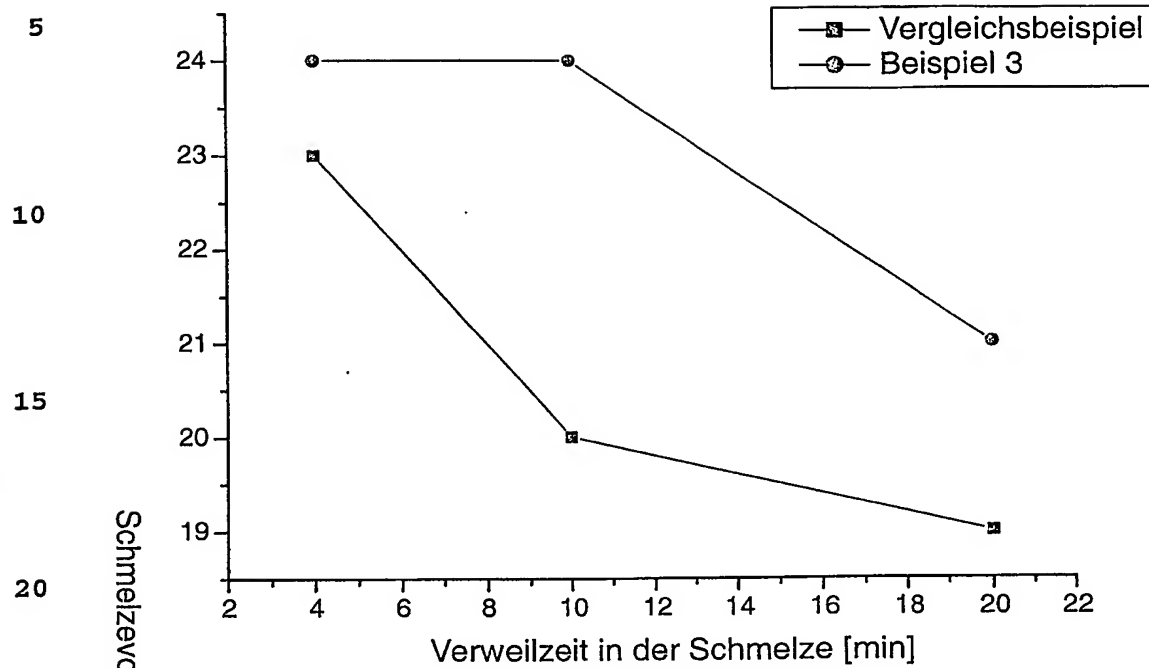


Abbildung 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.